



REC'D 14 MAY 2004

WIPO

PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0027867
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 30일
Date of Application APR 30, 2003

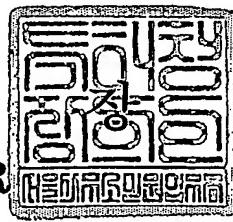
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출원인 : 학교법인 한양학원
Applicant(s) HANYANG HAK WON CO., LTD.

2003 년 12 월 17 일



특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2003.04.30
【국제특허분류】	H01M 4/48
【발명의 명칭】	리튬 2차 전자의 양극 활성물질용 리튬 복합 산화물의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD OF PRODUCING A POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY
【출원인】	
【명칭】	학교법인 한양학원
【출원인코드】	2-1998-096893-2
【대리인】	
【성명】	손원
【대리인코드】	9-1998-000281-5
【포괄위임등록번호】	2001-042960-8
【대리인】	
【성명】	함상준
【대리인코드】	9-1998-000619-8
【포괄위임등록번호】	2001-042963-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	선양국
【성명의 영문표기】	SUN, Yang Kook
【주민등록번호】	611102-1918615
【우편번호】	139-240
【주소】	서울특별시 노원구 공릉동 공능태강아파트 1018호 1103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박상호
【성명의 영문표기】	PARK, Sang Ho
【주민등록번호】	741203-1522718

1000030027867

출력 일자: 2003/12/23

【우편번호】	150-847	
【주소】	서울특별시 영등포구 신길3동 253-217번지	
【국적】	KR	
【심사청구】	청구	
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 손원 (인) 대리인 함상준 (인)	
【수수료】		
【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	7 면	7,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	15 항	589,000 원
【합계】	625,000 원	
【감면사유】	학교	
【감면후 수수료】	312,500 원	
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 분무 열분해법을 이용하여 리튬 2차 전지의 양극 활성물질로 사용하기 위한 리튬 복합 산화물을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 리튬 2차 전지의 양극활성물질을 위한 리튬을 포함한 복합산화물의 제조방법에 있어서, 리튬을 제외한 상기 복합 산화물을 구성하는 금속원소의 유기산염 용액을 분무 열분해법으로 분해하여 중간 복합 산화물의 분말을 형성하는 단계와, 상기 중간 복합 산화물의 분말과 리튬을 포함한 유기산염을 고상 혼합한 후에 상기 혼합물을 상기 리튬을 포함한 복합산화물을 형성되도록 열처리하는 단계를 포함하는 복합산화물 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 다른 금속과 리튬의 몰비가 적정한 범위를 유지하여 결정구조가 안정적이면서도 열이력이 높은 리튬 복합산화물을 얻을 수 있으며, 특히, 본 발명에 따른 리튬 복합 산화물을 양극활성물질로 사용한 리튬 2차 전지는 우수한 용량보존특성과 수명특성을 갖는다.

【대표도】

도 3

【색인어】

리튬 복합산화물, 리튬 2차 전지, 초음파 분무열분해법

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 2차 전지의 양극 활성물질용 리튬 복합 산화물의 제조방법 {METHOD OF PRODUCING A POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도1a 및 1b는 각각 본 발명의 일실시예에 따른 제조공정 중에 얻어진 리튬을 제외한 중간 복합산화물 분말의 주사현미경(SEM)사진과, 그 XRD 패턴을 나타낸다.

도2a 및 2b는 각각 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 리튬 복합산화물의 SEM사진과, 그 XRD 패턴을 나타낸다.

도3a 및 3b는 각각 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 리튬복합산화물을 이용하여 제조된 리튬 2차전지의 충방전곡선 및 충방전횟수에 따른 방전용량을 나타낸다.

도4a 및 4b는 각각 본 발명의 다른 실시예에 따른 제조공정 중에 얻어진 리튬을 제외한 중간 복합산화물 분말의 주사현미경(SEM)사진과, 그 XRD 패턴을 나타낸다.

도5a 및 5b는 각각 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 리튬 복합산화물의 SEM사진과, 그 XRD 패턴을 나타낸다.

도6a 및 6b는 각각 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 리튬복합산화물을 이용하여 제조된 리튬 2차전지의 충방전곡선 및 충방전횟수에 따른 방전용량을 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <7> 본 발명은 리튬 복합 산화물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 분무 열분해법을 이용하여 리튬 2차 전지의 양극 활성물질로 사용하기 위한 리튬 산화물을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <8> 최근에 정보통신용 이동통신기, 디지털 카메라, 캠코더 등의 휴대용 전자기기의 전원의 보급가 증가함에 따라, 그 전원으로 사용되는 2차 전지의 수요가 기하급속적으로 증가하고 있다. 특히, 상기 휴대용 전자기기의 휴대성능은 2차 전지에 의해 좌우되므로, 고성능 2차 전지에 대한 요구가 증대되고 있다.
- <9> 이러한 2차 전지에 요구되는 특성은 충방전특성, 그에 따른 수명, 고효율 특성 및 열적 안정성 등에 의해 판단될 수 있다. 이러한 측면에서 리튬 2차 전지가 가장 주목받고 있으며, 현재 널리 사용되고 있다.
- <10> 일반적으로, 리튬 2차전지는 양극에 LiCoO_2 를, 음극에 탄소를 사용할 수 있다. 현재 활발히 연구개발되는 양극물질로는 LiNiO_2 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 등이 있다. LiCoO_2 는 안정된 충방전특성과 평탄한 방전전압 특성이 우수하지만, 그 성분 중 Co는 매장량이 적고 비교적 고

가일 뿐만 아니라 인체에 대한 독성이 있다는 문제가 있다. 또한, LiNiO_2 는 재료합성이 어려우며, 열적 안정성에 문제가 있어 실용화되지 못하고 있다.

- 1) > 이에 반해, LiMn_2O_4 는 비교적 저가의 원료를 이용하고 재료합성이 상대적으로 용이하여 현재 사용되는 대표적인 양극물질이다. 하지만, 4V급 스피넬 LiMn_2O_4 는 이론용량이 148mAh/g 정도로 다른 물질에 비해 에너지 밀도가 낮고, 3차원 터널 구조를 갖기 때문에 리튬이온의 삽입 및 탈리시 확산저항이 크고, 이로 인해 상기 스피넬 LiMn_2O_4 의 확산 계수는 2차원 구조(또는 충상결정구조)를 갖는 LiCoO_2 와 LiNiO_2 에 비해 낮으며, 얀-텔러 뒤틀림(Jahn-Teller distortion)이라는 구조변이로 인해 수명특성이 좋지 않다.
- 2) > 따라서, 망간산화물로서 갖는 장점을 유지하면서, 상기 문제를 극복할 수 있는 충상 결정구조를 갖는 복합산화물이 요구되어 왔다. 일반적으로, 충상 결정구조를 갖는 복합산화물은 이론적으로 1당량 만큼의 리튬이 충방전에 참여할 수 있어 285mAh/g 의 이론용량을 가지며, LiCoO_2 나 LiNiO_2 와 같이 2차원적인 충간 공간을 통한 Li^+ 이온의 확산이 나타므로, 높은 전류밀도를 가지며, 이로써 보다 높은 출력을 얻을 것으로 기대된다.
- 3) > 이러한 충상 복합산화물 및 스피넬형 복합산화물 분말 제조방법으로는, 대표적으로 고상반응법 및 습식법이 있다.
- > 상기 고상반응법은 각 구성원소의 탄산염 또는 수산화물을 분말상으로 혼합한 후에 소성하는 공정을 수회 반복하는 방법을 말한다. 이러한 고상반응법의 단점은 혼합시 불밀로부터의 불순물 유입이 많으며, 불균일 반응이 일어나기 쉬우므로 균일한 상을 얻기 어렵고, 분말입자

의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어지며, 제조시 높은 온도와 긴 제조시간이 요구된다.

- :15> 상기 습식법은 고상반응법과 달리 구성원소를 원자 범위에서 제어 가능한 공정으로서, 대표적으로 초음파 분무열분해법이 있다. 상기 초음파 분무열분해법에 따르면, 초기에 리튬염(질산 리튬, 수산화 리튬)등을 질산 코발트 및 질산 니켈과 함께 용해한 후에, 초음파에서 분무하면서 열분해함으로써 원하는 복합산화물의 분말을 얻고, 그 분말을 열처리함으로써 최종 양극활성물질을 제조할 수 있다.
- :16> 이러한 초음파 분무열분해법은, 구성원소를 원자범위로 제어할 수 있다는 장점에도 불구하고, 리튬염을 이용할 경우에 최종물의 Li와 다른 금속의 몰비가 바람직한 범위인 Li: ($\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$, $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$)에서 벗어나는 문제가 있다. 또한, 용액의 증발과 열분해를 포함하는 일련의 단계가 단시간에 수행되므로, 종래의 소성처리된 활물질에 비해 열이력이 극히 낮고, 결국 결정의 성장에 악영향을 줄 수 있다.
- :17> 이러한 문제로 인해, 리튬 2차전지용 양극활성물질로 사용될 때에 그 리튬 2차 전지에 대한 충방전 횟수가 증가함에 따라, 활성물질의 결정구조가 붕괴되어 수명특성 및 용량보존특성이 급격히 저하될 수 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

18> 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 그 목적은 우수한 충방전 사이클 특성 및 용량보전특성을 갖도록, Li과 다른 금속의 몰비를 바람직한 범위로 유지할 수 있는 새로운 리튬 2차 전지용 복합산화물 제조방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

19> 상기한 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은, 리튬 2차 전지의 양극활성물질을 위한 리튬을 포함한 복합산화물의 제조방법에 있어서, 리튬을 제외한 상기 복합 산화물을 구성하는 금속원소의 유기산염 용액을 분무 열분해법으로 분해하여 중간 복합 산화물의 분말을 형성하는 단계와, 상기 중간 복합 산화물의 분말과 리튬을 포함한 유기산염을 고상 혼합한 후에 상기 혼합물을 상기 리튬을 포함한 복합산화물을 형성되도록 열처리하는 단계를 포함하는 복합산화물 제조방법을 제공한다.

20> 바람직하게 상기 열처리하는 단계는 약700~약1000℃에서 실시될 수 있다.

21> 또한, 상기 유기산염은 Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni 및 Sb로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있으며, 바람직하게는, Co, Mn 및 Ni로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함한다.

22> 본 발명의 특정 실시예에서, 상기 유기산염 용액은 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 와 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 혼합용액일 수 있다. 이를 통해 형성되는 중간 복합 산화물은 $(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_{2+y}$ 이며, 최종적으로 얻어지는, 리튬을 포함한 복합 산화물은 $Li_{1+x}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_2$ (여기서, $0 \leq x \leq 0.1$ 임)이다.

- 23> 또한, 본 발명의 다른 특정 실시예에서, 상기 유기산염은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합용액일 수 있다. 이를 통해 형성된 중간 복합 산화물은 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+y}$ 일 수 있으며, 최종적으로 얻어지는, 리튬을 포함한 복합 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq x \leq 0.1$ 임)이다. 상기 특정예를 통해, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 의 양극활성물질을 제조하기 위해 사용되는 유기산염에 한정되지 않으며, 다른 유기산염을 통해 제조될 수 있을 것이다.
- 24> 한편, 상기 중간 복합 산화물을 형성하는 단계는, 리튬을 제외한 상기 복합 산화물을 구성하는 금속원소의 유기산염을 최종 복합산화물의 금속원소의 양론비로 측량하는 단계와, 상기 측량된 유기산염을 증류수 또는 알콜에 용해하고 퀼레이트제를 첨가한 후에 교반하는 단계와, 상기 중간 복합 산화물이 형성되도록 상기 유기산염의 수용액 또는 알콜용액을 분무시켜 발생된 액체를 약 500°C ~ 약 1000°C 에서 열분해하는 단계로 이루어질 수 있다.
- 25> 여기서 사용되는 퀼레이트제는 주석산, 구연산, 포름산, 글리콜산, 폴리아크릴산, 아디피산, 글리신, 아미노산, PVA로 구성된 그룹으로부터 선택된 물질로 사용될 수 있으며, 상기 열분해하는 단계는 종형 열분해로를 이용하여 실시될 수 있다.

- 26> 또한, 본 발명은 상기한 방법에 따라 제조된 리튬을 포함한 복합 산화물을 포함하며, 다른 관점에서는 상기 방법에 따라 제조된 리튬을 포함한 복합산화물을 양극활성물질로 사용하는 리튬 2차 전지를 포함한다.
- 27> 본 발명에 따른 리튬을 포함한 복합 산화물 제조방법은, 종래의 고상반응법에 의한 불균일한 반응의 문제와 초음파 분무열분해법에서의 공정 중 리튬의 바람직하지 못한 물비 문제를 해결하기 위한 새로운 방법이다.
- 28> 특히, 본 발명자는 초음파 분무 열분해법에서 리튬은 낮은 증기압으로 인해, 리튬을 포함한 유기산염 용액이 높은 온도의 로를 액적 상태로 통과하는 과정에서 리튬이 쉽게 증발하며, 이로 인해, 최종 복합산화물의 결정구조에서 리튬의 삽입/방출이 발생되기 쉬워 열이력이 낮아지고 결정성장이 악화될 뿐만 아니라, 충방전 횟수가 반복됨에 따라 양극활성물질인 복합산화물 결정구조가 붕괴되는 문제가 야기되는 것을 확인하였다.
- 29> 따라서, 본 발명에서는 리튬을 제외한 유기산염을 혼합하여 초음파 분무열분해법을 통해 균일한 조성의 중간 복합산화물을 형성하고, 이어 상기 중간 복합산화물을 리튬을 포함한 유기산염과 고상반응법을 적용함으로써 다른 금속과 리튬의 물비가 1:1 내지 1:1.1 범위로 안정적으로 유지될 수 있는 리튬을 포함한 복합산화물을 제조할 수 있다.
- 30> 본 발명으로 얻어진 리튬을 포함한 복합산화물은 안정적인 리튬 함량이 유지되므로, 비교적 높은 열이력을 나타내며, 안정적인 결정 구조(충상구조 또는 이를 포함한 다결정구조)를 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 복합산화물을 양극활성물질로 사용한 리튬 2차 전지의 경우에는 용량보존특성과 수명특성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

- 31> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세히 설명하기로 한다.
- 32> 실시예1
- 33> 우선, 리튬 2차 전지용 양극활성물질로 사용될 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 를 제조하기 위해, 질산 니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 미국 Aldrich사 제조)와 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 미국 Sigma사 제조)을 양론비로 $\text{Ni}:\text{Mn}=1:1$ 가 되도록 정량한 후에, 종류수로 용액을 마련하였다. 상기 용액에 킬레이트제로서 총금속이온의 20%로 주석산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 미국 Aldrich사 제조)을 첨가한 후에, 교반하여 혼합용액을 제조하였다.
- 34> 이어, 1.7MHz 진동자의 초음파를 이용하여 상기 혼합용액을 분무시켜 액적을 발생시키면서, 그 액적을 500°C로 조정된 종형 열분해로(vertical pyrolysis furnace)내로 통과시킴으로써 분말상의 중간 복합산화물($(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_{2+y}$)을 얻었다.
- 35> 도1a는 상기 중간 복합산화물의 주사전자현미경(SEM)사진이다. 도1a와 같이, 상기 중간 복합산화물은 약 $2\mu\text{m}$ ~ 약 $3\mu\text{m}$ 의 구형 입자로 구성되며, 특히 상기 복합산화물의 입자는 플라스틱볼과 같은 매우 등근형상을 유지하는 것으로 나타났다. 도1b는 상기 중간 복합산화물의 XRD 패턴을 나타낸다. 도1b의 XRD 패턴을 참조하면, 상기 중간 복합산화물은 매우 낮은 결정성을 갖고 있으나, Mn_3O_4 와 소량의 NiO 가 고용된 $(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_{2+y}$ 임을 확인할 수 있었다.

36> 이러한 중간 복합산화물($(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_{2+y}$)을 수산화 리튬(LiOH · 2H₂O)과 충분히 혼합하여 분쇄하였다. 이어, 상기 분쇄된 혼합물을 알루미늄 용기에 배치한 후에, 900℃의 온도에서 20시간동안 열처리함으로써, 최종적으로 층상구조의 복합 산화물(Li_{1+x}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂)을 얻을 수 있었다.

37> 도2a는 상기 최종 복합 산화물의 SEM사진이다. 도1a와 같이, 상기 최종 복합산화물 분말은 다수의 작은 구형입자(약 200nm)를 갖는 약 2μm의 구형 입자로 구성되어 있다. 도2b는 상기 중간 복합산화물의 XRD 패턴을 나타낸다. 도2b의 XRD 패턴을 참조하면, 모든 피크가 R3m에 해당하는 육방정계인 α-NaFeO₂구조를 나타내며, 그 결정성이 매우 우수한 것을 나타났다. 즉, 상기 최종 복합산화물은 층상 구조의 단일상 결정구조인 Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂임을 알 수 있었다. 리트펠트 세분법에 의해 Li_{1-x}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂의 격자상수는 a=2.880 Å 와 c=14.276 Å로 계산되었다.

38> 실시예2

39> 본 실시예에서는 실시예1에서 얻어진 Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂의 층상 복합산화물을 양극활성물질로 이용하여 리튬 2차 전지를 제조한 후에, 그 성능에 대해 평가하였다.

40> 우선, 실시예1에서 얻어진 20mg의 Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O₂을 8mg의 테프트론화 아세틸렌 블랙(TAB) 및 4mg의 흑연과 균일하게 혼합한 후에, 그 혼합물을 스테인레스 스틸 메쉬에 1톤의 압력으로 균일하게 압착하고, 100℃에서 건조시켜 양극을 제조하였다.

- 41> 상기 제조된 양극과 함께, 리튬호일로 구성된 음극(Cyprus Foote Mineral사 제조)과 두께 $25\mu\text{m}$ 의 다공성 폴리에틸렌막(Celgard LLC 사 제조)으로 된 분리막을 마련하고, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DEC)가 부피비로 1:1로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1 몰 농도로 첨가된 전해액을 마련하였다. 통상의 전지제조공정에 따라, 상기 전해액에 양극과 상대전극 사이에 분리막이 배치되도록 구성된 3개의 2032규격 코인 전지(coin cell)를 제조하였다. 상기 3개의 코인 전지를 전기화학 분석장치(일본 Toyo사 제조, Toscat3000U)를 이용하여 충방전측정을 하였으며, 각각의 3개의 전지에 대해 상기 측정조건을 30°C 에서 $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 동일하게 하되, 전압범위를 $2.8\sim4.3\text{V}$, $2.8\sim4.4\text{V}$ 및 $2.8\sim4.5\text{V}$ 로 각각 달리하였다.
- 2> 그 측정결과를 도3a 및 도3b에 나타냈다. 도3a는 본 실시예에 따라 제조된 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_{2+y}$ 복합산화물로 형성된 양극을 구비한 코인전지의 전압-전류 특성을 나타내는 그래프이며, 도3b는 상기 코인전지의 수명특성을 나타내는 그래프이다.
- > 도3a를 참조하면, 상기 전압범위를 달리하여 측정된 3개의 코인전지는 모두 매우 완만하고 단조로운 전압 특성을 나타내었다. 특히 4.5V 의 높은 전압에서 충방전곡선이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, $2.8\sim4.4$ 의 전압범위에서 측정된 코인전지는 1회 측정결과에서 비가역용량($C_{\text{dis}}/C_{\text{cha}}$)이 약 14%로 나타났다. 이러한 비가역용량은 종래 방법으로 제조된 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)}]_3\text{O}_2$ 의 층상 복합산화물보다 낮은 값이다.
- > 한편, 도3b를 참조하면, 각 전압범위에 대해 본 발명에 따라 제조된 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 양극의 방전용량이 각각 155, 166 및 $177 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 높은 용량을 나타냈으며, 50회까지 충방전을 반복하는 과정에서도 용량값이 거의 감소하지 않는 우수한 수명특성을 나타내었다. 따라서, 본

발명에 따라 제조된 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 양 충방전횟수가 반복되더라도, 구조적 변이를 의미하는 리튬의 삽입/방출이 발생하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

:45> 실시예3

:46> 우선, 리튬 2차 전지용 양극활성물질로 사용될 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})$ 을 제조하기 위해, 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 미국 Aldrich사 제조)와, 질산 코발트 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 미국 Aldrich 사 제조)와, 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 미국 Sigma사 제조)을 양분비로 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1$ 이 되도록 정량한 후에, 증류수로 용액을 마련하였다. 상기 용액에 퀼레이트제로서 총금속이온의 20%로 주석산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 미국 Aldrich사)을 첨가한 후에, 교반하여 혼합용액을 제조하였다.

:47> 이어, 실시예1에서와 동일한 방법으로, 1.7MHz 진동자의 초음파를 이용하여 상기 혼합용액을 분무시켜 액적을 발생시키면서, 그 액적을 500°C로 조정된 종형 열분해로를 통해 통과시킴으로써 분말상의 중간 복합산화물($(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_{2+y}$)을 얻었다.

:48> 도4a는 상기 중간 복합산화물의 주사전자현미경(SEM)사진이다. 도4a와 같이, 상기 중간 복합산화물은 약 $2\mu\text{m}$ ~ 약 $3\mu\text{m}$ 의 구형 입자로 구성되며, 특히 상기 복합산화물의 입자는 플라스틱볼과 같은 매우 등근형상을 유지하는 것으로 나타났다.

:49> 도4b는 상기 중간 복합산화물의 XRD 패턴을 나타낸다. 도4b의 XRD 패턴을 참조하면, 상기 중간 복합산화물은 매우 낮은 결정성을 갖고 있으나, Mn_3O_4 와 CoO 및, 소량의 NiO 가 고용된 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+y}$ 임을 확인할 수 있었다.

- 50> 이러한 중간 복합산화물($(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+y}$)을 수산화 리튬($\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)과 충분히 혼합하여 분쇄하였다. 이어, 상기 분쇄된 혼합물을 알루미늄 용기에 배치한 후에, 900°C 의 온도에서 20시간동안 열처리함으로써, 최종적으로 층상구조의 복합 산화물($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$)을 얻을 수 있었다.
- 51> 도5a는 상기 최종 복합 산화물의 주사전자현미경(SEM)사진이다. 도5a와 같이, 상기 최종 복합산화물 분말은 다수의 작은 구형입자(약 $10\sim 50\text{nm}$)로 이루어진 약 $500\mu\text{m}$ 이하의 다결정체로 구성되어 있다. 이는 통상의 고상소결 또는 졸-젤법으로 제조된 단결정 분말과 전혀 다른 형태를 갖는다.
- 52> 도5b는 상기 중간 복합산화물의 XRD 패턴을 나타낸다. 도2b의 XRD 패턴을 참조하면, 최종 얻어진 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 는 스피넬 구조 상과 층상 육방정계 상이 혼합된 형태임을 알 수 있다.
- 53> 실시예4
- 54> 본 실시예에서는 실시예3에서 얻어진 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 의 층상 복합산화물을 양극활성물질로 이용하여 실시예2와 동일한 방법으로 4개의 리튬 2차 코인 전지를 제조한 후에, 그 성능에 대해 평가하였다.
- 55> 상기 제조된 4개의 코인 전지를 전기화학 분석장치(일본 Toyo사 제조, Toscat3000U)를 이용하여 충방전측정을 하였으며, 각각의 4개의 전지에 대해 상기 충방전조건을 30°C 에서 0.2

mA/cm^2 의 전류밀도로 동일하게 하되, 전압범위를 2.8~4.3V, 2.8~4.4V, 2.8~4.5V 및 2.8~4.6V로 각각 달리하였다.

- 56> 그 측정결과를 도6a 및 도6b에 나타냈다. 도6a는 본 실시예에 따라 제조된 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 복합산화물로 형성된 양극을 구비한 코인전지의 전압-전류 특성을 나타내는 그래프이며, 도6b는 상기 코인전지의 수명특성을 나타내는 그래프이다.
- 57> 도6a를 참조하면, 상기 전압범위를 달리하여 측정된 4개의 코인전지는 모두 매우 완만하고 단조로운 전압 특성을 나타내었다. 특히 2.8~4.6의 전압범위에서도 충방전곡선이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- 58> 또한, 도6b를 참조하면, 각 전압범위에 대해 본 발명에 따라 제조된 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 양극의 방전용량이 각각 163, 171, 181 및 188 mA/cm^2 로 높은 용량을 나타냈으며, 50회까지 충방전을 반복하는 과정에서도 용량값이 거의 감소하지 않는 우수한 수명특성을 나타내었다. 이와 같이, 본 발명에 따라 제조된 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ 양 충방전횟수가 반복되더라도, 구조적 변이를 의미하는 리튬의 삽입/방출이 발생하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.
- 59> 상술한 실시형태 및 첨부된 도면은 바람직한 실시형태의 예시에 불과하며, 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 또한, 본 발명은 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적

사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

【발명의 효과】

- 60> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 1차적으로 리튬을 제외한 유기산염을 혼합하고 초 음파 분무열분해법을 이용하여 균일한 조성의 중간 복합산화물을 형성하고, 이어 상기 중간 복 합산화물을 리튬을 포함한 유기산염과 고상반응법을 이용하여 고용함으로써 다른 금속과 리튬 의 몰비가 적정한 범위를 유지하여 결정구조가 안정적이면서도 열이력이 높은 리튬을 포함한 복합산화물을 제조할 수 있다.
- 61> 특히, 본 발명에 따라 제조된 리튬 복합 산화물을 양극활성물질로 사용한 리튬 2차 전지 는 우수한 용량보존특성과 수명특성을 갖는다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

리튬 2차 전지의 양극활성물질을 위한 리튬을 포함한 복합산화물의 제조방법에 있어서, 리튬을 제외한 상기 복합 산화물을 구성하는 금속원소의 유기산염 용액을 분무 열분해법으로 분해하여 중간 복합 산화물의 분말을 형성하는 단계;

상기 중간 복합 산화물의 분말과 리튬을 포함한 유기산염을 고상 혼합한 후에, 상기 혼합물을 상기 리튬을 포함한 복합산화물을 형성되도록 열처리하는 단계를 포함하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 유기산염은 Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni 및 Sb로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 3】

제2항에 있어서,

상기 유기산염은 Co, Mn 및 Ni로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 유기산염 용액은 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 와 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 복합 산화물 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

상기 중간 복합 산화물은 $(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_{2+y}$ 인 것을 특징으로 하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 6】

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 리튬을 포함한 복합 산화물은 $Li_{1+x}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_2$ 이며, 여기서, $0 \leq x \leq 0.1$ 인 것을 특징으로 하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 유기산염은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 복합 산화물 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 중간 복합 산화물은 $(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_{2+y}$ 인 것을 특징으로 하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 9】

제1항 또는 제8항에 있어서,

상기 리튬을 포함한 복합 산화물은 $Li_{1+x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 이며, 여기서, $0 \leq x \leq 0.1$ 인 것을 특징으로 하는 복합 산화물 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 중간 복합 산화물을 형성하는 단계는,

리튬을 제외한 상기 복합 산화물을 구성하는 금속원소의 유기산염을 최종 복합산화물의 금속원소의 양론비로 측량하는 단계;

상기 측량된 유기산염을 증류수 또는 알콜에 용해하고 키레이트제를 첨가한 후에 교반하는 단계; 및,

상기 중간 복합 산화물이 형성되도록 상기 유기산염의 수용액 또는 알콜용액을 분무시켜 발생된 액적을 약 500°C ~ 약 1000°C에서 열분해하는 단계를 포함하는 복합 산화물 제조방법

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 키레이트제는 주석산, 구연산, 포름산, 글리콜산, 폴리아크릴산, 아디픽산, 글리신, 아미노산, PVA로 구성된 그룹으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 복합 산화물 제조방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서,

상기 열분해하는 단계는, 종형 열분해로를 이용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 복합 산화물 제조방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 약 700℃~약 1000℃에서 실시되는 것을 특징으로 하는 복합산화물 제조방법.

【청구항 14】

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 리튬을 포함한 복합 산화물.

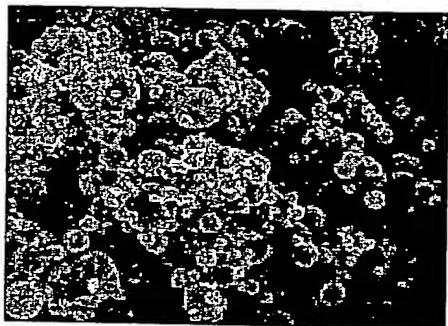
【청구항 15】

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 리튬을 포함한 복합산화물을 양극활성물질로 사용하는 리튬 2차 전지.

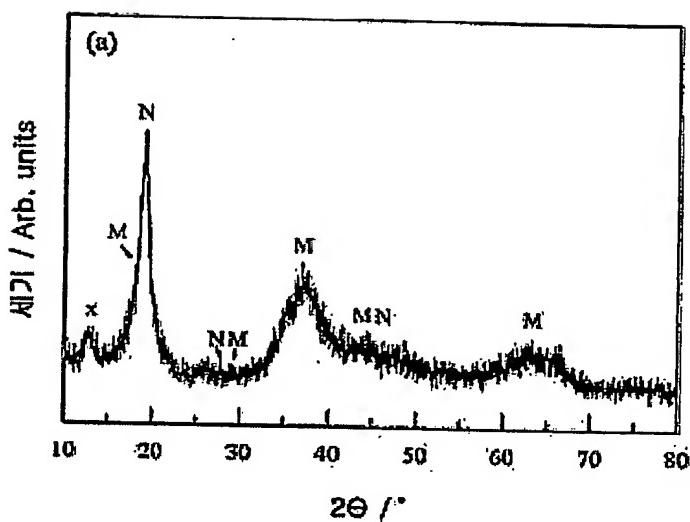
【도면】

【도 1】

(a)



(b)

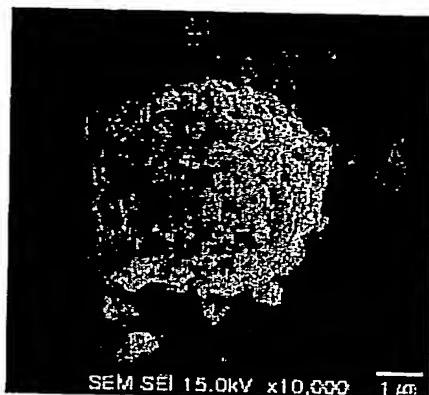


30027867

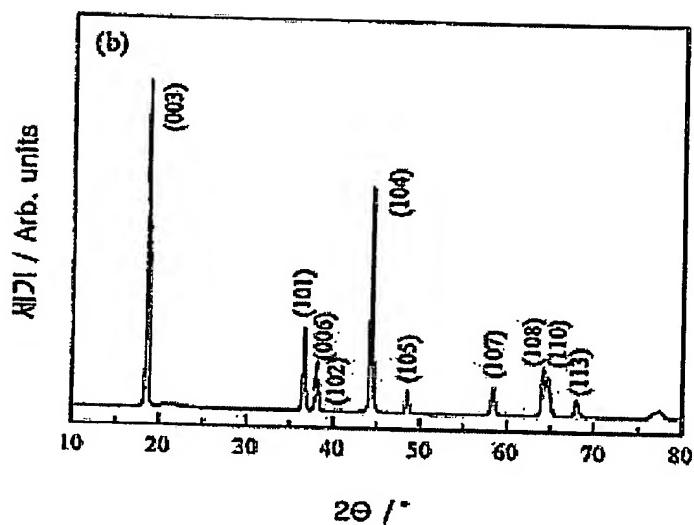
출력 일자: 2003/12/23

【도 2】

(a)

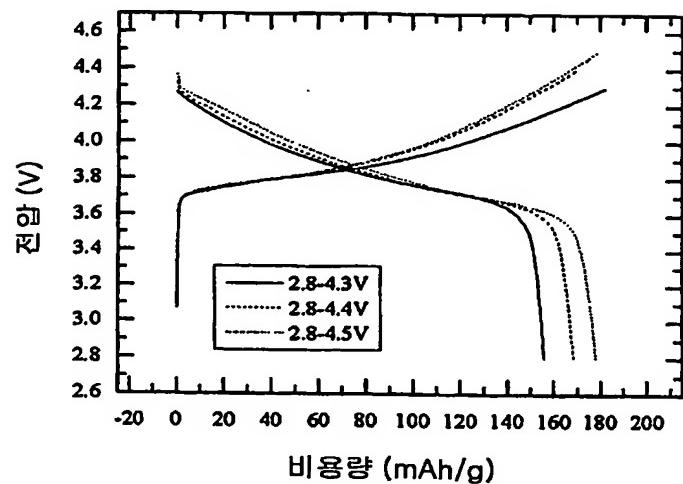


(b)

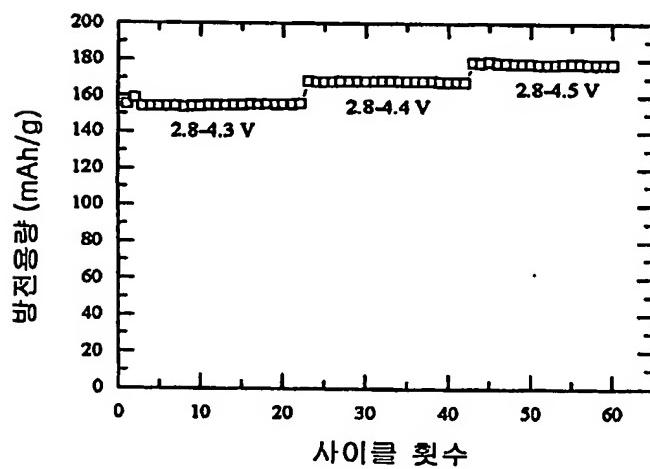


【도 3】

(a)



(b)

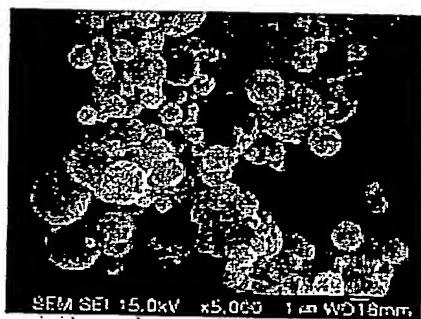


30027867

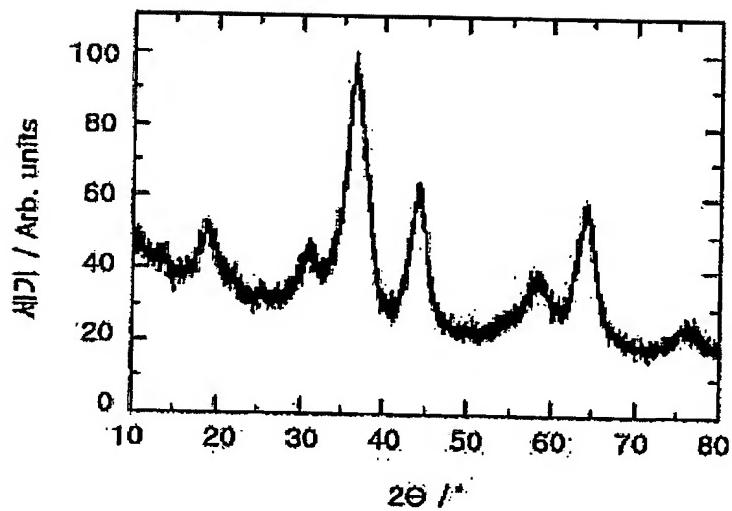
출력 일자: 2003/12/23

【도 4】

(a)

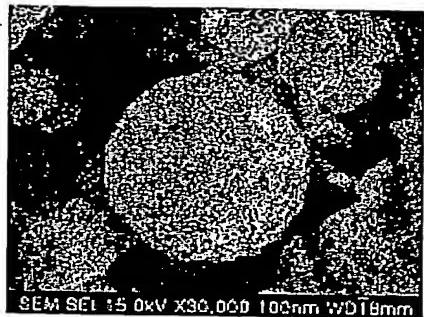


(b)

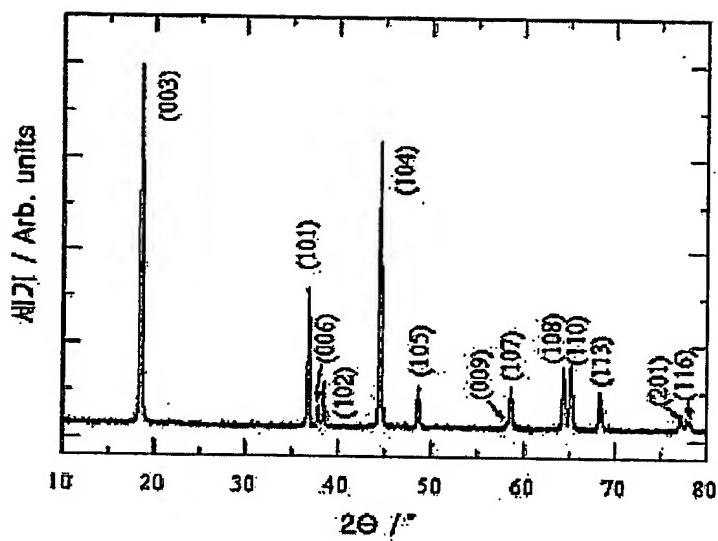


【도 5】

(a)

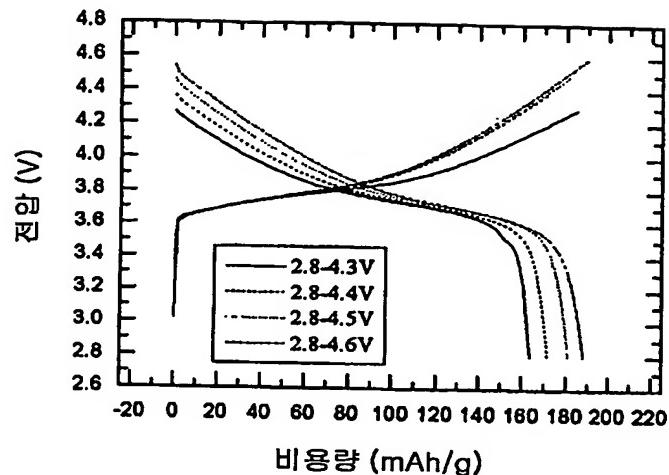


(b)



【도 6】

(a)



(b)

